# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-183704

(43)Date of publication of application: 30.06.1992

(51)Int.Cl.

CO8F214/06 CO8F216/14 CO8F299/04

(21)Application number: 02-311584

(71)Applicant: TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing:

19.11.1990

(72)Inventor: TAKADA KUNIAKI

SHIMADA KAZUNORI

TSUBOI KATSUFUMI

# (54) VINYL CHLORIDE COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer having excellent processability and having good Vicat softening temperature, impact strength and thermal stability by copolymerizing a specific allyl ester with vinyl chloride. CONSTITUTION: An allyl ester of formula I (R is-R1-(0R2))-[R1 is (hydroxy) alkylene, phenylene; R2 is alkylene; I is 0, 1]; m is 2, 4, 5; n is 1-500} is copolymerized with vinyl chloride to obtain the objective copolymer comprising 0.01-50mol% of monomer units of formula II and 50-99.99mol% of monomer units based on the vinyl chloride and having a number-average mol.wt. of 20000-600000.

$$-CH_{2} = CH_{3}$$

$$CH_{3} = CH_{3}$$

# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# ® 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

#### 平4-183704 ⑩公開特許公報(A)

5 Int. Cl. 5 C 08 F 214/06 識別記号

庁内整理番号

码公開 平成 4年(1992) 6月30日

216/14 299/04

MKG MKZ MRT

7602-4 J 6904-4 J 7142-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

塩化ビニル系共重合体及びその製造方法 60発明の名称

> 頤 平2-311584 创特

願 平2(1990)11月19日 @出

 $\blacksquare$ 邦 @発 明 者 髙 @発 明 者 島 B 紀 坪 井 明 @発

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内 文 克

徳山曹達株式会社 の出

山口県徳山市御影町1番1号

発明の名称

塩化ビニル系共重合体及びその製造方法

- 2. 特許請求の範囲
  - (I) 一般式

-сн,-сн-CH 2 O-R-O+C (CH 2)mO) mH

但し、Rは、-Bi-tOR2+ (但し、Ri は アルキレン基。ヒドロキシアルキレン基又 はフェニレン缶であり、 R。 はアルキレン 基であり、ℓは0又は1である。)であり mは2. 4又は5であり、mは1~500 の宴歌である。

で示される単量体単位Q01~50モルギと 塩化ビニルに基づく単量体単位50~99.99 モルまを含み、数平均分子量が2万~60万 である塩化ビニル系共富合体。

(2) 一般式  $CH_2 = CHCH_2O - R - O + C (CH_2) - O + DH$  但し、Rは、-Ri-tOR2- (但し、Bi は アルキレン基。ヒドロキシアルキレン基义 はフエニレン裏であり、 R。 はアルキレン 基であり、1は0又は1である。)であり、 mは2, 4又は5であり、nは1~500

で示されるアリルエステルと塩化ビニルとを 共真合させることを特徴とする特許請求の範 囲車(1) 項記載の塩化ビニル系共直合体の製品

- 5. 発明の詳細な説明
  - 〔蔵業上の利用分野〕

本発明は、加工性に優れた塩化ビニル系共 **重合体及びその製造方法に関するものである。** 

〔従来技術及び発明が解決しようとする課題〕 塩化ビニル樹脂は、その優れた物性によっ て広く使用されているが、成形加工時に加工 温度を高くすると塩化水素を発生して塩化ビ ニル樹脂が分解する可能性がある。このため、 塩化ビニル書館はポリオレフインに比較して

# 特周平4-183704(2)

成形加工が困難な難関といわれている。この ため、塩化ビニル製剤の成形加工性を改良す る試みが種々行なわれている。

塩化ヒニル書脂の成形加工性を改良する手 段として以下の方法が知られている。例えば、 塩化ビニル製脂の重合度を下げる方法がある。 との方法によれば良好な成形加工性が得られ るが、熱安定性及び耐衡準性が低下するとい う欠点を有する。また、塩化ビニル解解に、 低分子量のメタクリル酸エステルースチレン 共宜合体あるいはアクリロニトリルースチレ ン共重合体等の改質書面をプレンドすること により成形加工性を向上させる方法も知られ ている。しかし、成形加工性を良くするため には多くの改質剤を必要とする。また、この 方法は、長期間の使用中に改質樹脂がブリー ドアウトするという欠点を有する。更に、ま た、塩化ビニルとエチレン,プロピレン、ブ テン窓のαーオレフインを共重合することに より成形加工性を向上させる方法が知られて

いるが、熱軟化温度が低下するという問題点 を有している。

一方、塩化ヒニル製質に高分子可塑剤を混合して可拠性を付与した組成物は、自動車・建材、電気・医療等の部品に広く使用されている。例えば、ボリー 4 ーカブロラクトについたがすることが知られている。しかとで、ガードアクトする上、塩化ビニル製質であることが知られている。

また、特別平2-103212号公報において、塩化ビニルとポリー・一カブロラクトンのアクリル酸エステルを共宜合した多孔質ポリマー書間も公知であるが、この書話は、アクリロイル基あるいはメタクリロイル基に由来するカルポニルのため塩化ビニル製脂の熱安定性が低下するという陶脂がある。

従って、良好な瓜形加工性を有し、無安定

性、射動撃性、軟化温度等の物性の低下及び 森加物のブリードアットがない塩化ビニル樹 筋の開発が築まれている。

## - 〔 課監を解決するための手段〕

本発明者らは、上配問題を解決するために 鋭意研究を設けてきた。その結果、ポリラク トンのアリルエステルに基づく単量体単位を 特定の割合で含有する塩化ビニル系共直合体 が、良好な成形加工性を有し、且つ熱安定性。 射衝撃性・軟化温度等の物性の低下及びブリ ードアウトがないことを見出し、本発明を完 成し援業するに至った。

即ち、本発明は、一般式( I )

但し、Rは、一R1→OR2→ (但し、R1は

アルキレン基、ヒドロキシアルキレン基又

はフェニレン基であり、R2 はアルキレン

基であり、1は0又は1である。) であり、

mは2,4又は5であり、nは1~500

# しの整数である。

で示される単量体単位 0.01~50モル系と、 塩化ビニルに番づく単量体単位 50~99.99 モル系を含み、数平均分子量が2万~60万 である塩化ビニル系共直合体である。

上記一般式(I)中、Rは一R1-(OR2)T で示される。ことで、R、はアルキレン基。 ヒドロキシアルキレン番叉はフェニレン番で あり、Bz はアルキレン墨であり、ℓは0又 は1である。上記のアルキレン蒸及びヒドロ キシアルキレン基の炭素数は特に制限される ものではないが、塩化ビニルとの共直合性の 点から炭素数2~8であることが好ましい。 上記一般式〔Ⅰ〕中のRを具体的に例示すれ  $i\sharp$   $(CH_2)_{\overline{x}}$  .  $(CH_2)_{\overline{x}}$  .  $(CH_2)_{\overline{x}}$  .  $\neg CH_2 \rightarrow \cdots \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow \cdots \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow \cdots \rightarrow CH_2 \rightarrow CH$ -CH 2 CH--CH2CH- -CH2CHCH2 OН CH, OH . -CH 2 CHCH 2 CH 2 --CH2OCH2- .

ОН

## 特開平4-183704(3)

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- . -CH<sub>2</sub>CHOCH<sub>2</sub>

CH<sub>3</sub>

CH- ○ 5を挙げることができる。 CH, .

初配一般式(「」)中、mは2,4又は5であれば良いが、一般式(「」)中で示される単量体単位を与えるモノマーであるアリルエステルの合成の容易さから、mは2又は5であることが好ましい。mが3のアリルエステルの合成は困難である。

前配一般式(I)中、ュは1~500の藝 数である。ュが500を越えた場合には、ア リルエステルからなるマクロモノマーの分子 量が大となるため、塩化ビニルとの共富合性 が低下するという欠点を有する。

前配一般式( I ) で示される単量体単位と 塩化ビニルに基づく単量体単位の比率は、前 者が Q 0 1 ~ 5 0 モルギ、 後者が 5 0 ~ 9 Q 9 9 モルギでなければならず、 前者が Q 0 2 ~ 2 5 モルギ、後者が 7 5 ~ 9 Q 9 8 モルギ

アルキレン基、ヒドロキシアルキレン悪又はフェニレン基であり、 $R_2$  はアルキレン基であり、 $R_2$  はアルキレン基であり、 $\ell$  は 0 又は 1 である。)であり、n は 2 、4 又は 5 であり、n は 1  $\sim$  5 0 0 の多数である。

で示されるアリルエステルと塩化ビニルとを 共重合する方法である。

であるととが好ましい。 前配一般式( I ) で 示される単量体単位の量が少なすきると、 符 られる塩化ビニル采共重合体の成形加工性が 不十分であり、逆化多すぎると得られる塩化 ビニル系共重合体の軟化温度が着しく低下す るために好ましくない。

本発明の塩化ビニル系共革合体は、一般に 2万~60万の数平均分子量を有する。等に、 成形加工性、無安定性、耐動類性等の点から、 数平均分子量は3万~20万の範囲であるこ とが好ましい。

また、前記一般式( I ) で示される単量体 単位と塩化ビニルに張づく単量体単位はテン ダムに配列している。

本発明の塩化ビニル系共重合体は、一般化 次のような方法で好達に製造することができ る。即ち、一般式(II)

 $CH_2 = CHCH_2O - R - O + C (CH_2)_{\overline{m}}O + H (II)$ 「但し、R に、 $-R_1 + (OR_2)_{\overline{m}}$  (但し、R, は)

プロラワトンを重合させることによって得る ことが出来る。

塩化ビニルと前配一般式(II)で示される アリルエステルとの共富合は、腰層直合、密 被重合、ベルク重合、乳化重合及び沈凝重合 のいずれの重合方法によっても行ないみる。 好達な重合方法の一つである懸層重合につい て、以下、具体的に述べる。

限制宣合では、水媒体・油器性宣合開始剤の存在下に、前記一般式(Ⅱ)で示されるアリルエステルと塩化ビニルとのラジカル共宣合がエステルと塩化ビニルとの共宣合体比率は、前記のとおり前者が 0.01~50モルダで、接着が 50~9999モルギの範囲である。

塩化ビニル及び前配一般式〔Ⅱ〕で示されるアリルエステル以外の宣合性単量体として公知の単量体、即ち、エチレン。プロビレン。 ブデン。ヘブテン、アクリル酸。メタクリル 酸、アクリル酸メチル。アクリル酸エチル、

## 特開平4-183704(4)

アクリル酸ブチル、メククリル酸メチル、メククリル酸エチル、メククリル酸エチル、メククリル酸ブチル等を本発明の塩化ビニル系共直合体の物性を本質的に変化させない範囲で、例えば、塩化ビニル単量体に対して 0.1~5 モルギの範囲で共直合することも可能である。

水媒体の量は、塩化ビニルと町配一般式 (II)で示されるアリルエステル等の単量体 の混合物に対して容量比で 0.5~3倍が選当 である。

油器性重合開始剤は、例えば、ラウリルバーオキサイド、ベンソイルパーオキサイド、 ジイソプロビルパーオキシジカーボネート、 ジー secーブチルパーオキンジカーボネート。 ジー 2 ーエチルヘキシルパーオキンジカーボ ネート、ジー 2 ーエトキシエチルパーオキシ ジカーボネート、ジー 2 ーメトキシエチルパ ーオキンジカーボネート、tert ープチルパーオ キシネオデカネート、ジー 3 ーメトキシブチ

これらの分散剤および界面活性剤の合計の使用量は、単量体の混合物 1 0 0 重量部に対し
0.0 1~3 重量部が好ましい。

以上述べた重合反応基質の仕込み類は、とくに制的はないが、制能一般式〔Ⅱ〕のアリルエステルと場化ビニルとが重合開始前に均一に落け合っていることが好ましい。このためには、重合開始前の子側かくはん、重合開始前の研察加、削配一般式〔Ⅱ〕のアリルエステルと場化ビニル混合溶液の別途襲撃等の方法を適宜、選択すればよい。

重合區度は、油部性重合開始剤が、熱的に 分解する區度であればよいが、一般的に30 ~80℃が好達である。

更に、上配した直合反応基質の他に、メルカプト系化合物・ジスルフィド系化合物・トリクロロエチレン等の塩素系化合物からなる公知の連載移動剤、ヘキサン、ペンタン、ヘブタン等の前配一般式[I]のアリルエステルを音解する器能を添加してもよい。

ルベーオキッジカーボキート, ジー 4 ー tert ープチルシクロヘキシルベーオキシジカーボキート、アゾビスイソプチロニトリル, 2, ブーアゾビスー2, 4 ージメチルベレロニトリル, 2, ブーアゾビスー2, 4 ージメトキッパレロニトリル, アセチルシクロヘキシルベーオキシスルホキート等の公知のラジカル直合開始剤であればよく、これらは、単独あるいは併用して使用される。油剤性直合開始剤の使用量は、単量体の混合物100重量部に対しな001~2重量部が好ましい。

懸高重合にさいしては、一般に分散剤が使用される。分散剤は、部分輸化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース・メトキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどの公知の分散剤であればよく、これにさらに、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤を併用して使用してもよい。

重合操作や重合条件は公知の方法や条件が 何ら制限なく採用される。

重合により生成した塩化ビニル系共取合体に、乾燥させた後、そのまま実用に供することが出来る。

## 〔作用及び効果〕

以上、近べてきた本発明の塩化ビニル系共 直合体の効果を具体的に説明すると、まず、 加工液動性に関しては、ポリーを一カブロラ クトンのアリルエステルを 0.11 モルダ 導入 した数 平均分子量 6 0.0 0 0 の塩化ビニル系 共直合体は、数 平均分子量 4 3.0 0 0 の塩化 ビニル単独宣合体よりも優れている。また、 いても数平均分子量 4 3.0 0 0 の塩化ビニル 単独宣合体よりも優れている。

このように加工流動性が良好な原因は、現 在のところ明確でないが、コモノマーとして の前配一般式(II)で示されるアリルエステ ルを塩化ビニルと共富合することによって、

特開平4-183704(5)

塩化ビニル系共直合体の分子関質集力を低下させるためと考えられる。

本発明の塩化ビニル系共直合体は、加工流動性, ビカフト軟化品度, 衝撃強度及び熱安定性に優れている以外に、ポリラクトンを個額に含有するため、可挽性及び透明性にも優れており、射出成形あるいは押出成形により 様々の用途に使用することが可能である。例 たば、ペイブの軽手、 O A 後暮 ヘウジング, 窓枠等の硬質製品、あるいは、 軟質フィルム, シート・ホース, チューブ, ガスケント等の軟質製品のいずれにも使用可能である。

#### 零施例 1

容量5 ℓのオートクレーブに、蒸留水 2 ℓ、 触化度 7 5 %のポリ酢酸ビニル 3 ℓ、 tost ープチルベーオキシネオデカネート 1 0 ℓ、 数平均分子量 7,9 0 0 (前記一般式(Ⅱ)中 のn = 6 8) のポリーェーカブロラクトンの フリルエステル 2 0 0 ℓ及び塩化ビニル 8 0 0 ℓを仕込み、6 0 ℃、5 時間 重合を行なっ

O-(CCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H
2. 3 1. 7 1. 4 1. 6 4. 1

また、ボリ塩化ビニルと、ボリー 6 ーカブロラクトンの <sup>1</sup> H ー N M B の種分曲線よりこのボリ塩化ビニル共直合体中にボリー 6 ーカブロラクトンのアリルエステルが 1 2 5 重量 \$ ( Q 1 2 モル系) 共直合していることがわかった。

## **突差例 2 ~ 1 4**

容易5 &のオートクレーブに蒸留水 2 &、 他化度 7 5 %のポリ酢酸 ビニル 3 %、 tert ープチルペーオキシネオデカノエート 1 %、 種々の分子量のポリー & 一カブロラクトンの アリルエステルと塩化ビニルを仕込み、 委 1 の条件下で重合を行なった。 その後、 生成物 を口過、乾燥することにより均一な白色微数 子を得た。 この重合体の分子量は実施例 1 と 関係の方法により確定した。 これらの結果を 会 1 に示した。 た。塩化ビニルの重合率は68%であった。 生成物を口当、乾燥することにより、均一な 白色微粒子を得た。この共富合体の数平均分 子量 (Min.) を根準ポリスチレン換算により 選定したところ、48000であった。更K との共革合体をテトラハイドロフランとアセ トニトリルより沈蒙精毅した。この共宜合体 の一部をフィルム化し、その赤外額吸収スペ クトルを确定した結果を乗1回に示した。そ れより、C-Iの仲籍振動が 3.0 0 0 cm<sup>-1</sup> 付近に、C=Oの仲籍复動が 1,7 2 0 cm<sup>-l</sup>に、 C - C & の伸縮振動が 6 0 0 ~ 7 0 0 cm<sup>-1</sup> に 存在することがわかった。また、<sup>1</sup>H 一核磁気 共鳴スペクトル ( 知- N M R) を顔定した結 果を第2因に示すが以下のようなスペクトル に基づくものであることがわかった。

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

*	ポリーエーカプロラク	トンのアリルエ	2 + 2	塩化ビニル	ニル 宣合条件			塩化ビニル系共富合体				
*	一般式⑪中のB	数平均分子量 · 1	住込章		* A	時間		一般式(j)で示される単単体単位の含		1 R等性微収		
я				性之皇				*	9 7 R			
K .	/		(9)	(9)	(2)	(21)	(≰)	(モルな)				
2	-{СН³ <del>}</del>	1.100	5 0	950	6 0	5	6 5	0.30	5 8,000	1720cm <sup>-1</sup>		
3	-tc E ₂+₂	3,500	5 0	950	60	5	6 3	0.11	60.000	-C-O <del>-M3</del>		
•	+СН <del>1)1</del>	10.400	5 0	950	6 0	5	6 7	0.04	6 1.000	0		
5	+CH 2}€	4.100	100	900	5 5	6	6 0	018	70000	600~700ai		
6	-{CH *}*	8,300	100	900	5 \$	6	6 3	0.10	7 1.000	C-C & 結合		
7	-сн;сн (он) сн;-	1,200	5 0	950	5 5	6	6 9	0.54	68,000			
8	-сн³сн (он) сн³-	2,900	100	900	5 5	6	6 5	0.35	65,000			
9	-сн,сн (он) сн,-	9,500	1 5 0	8 5 0	5 5	6	6.5	0.17	50.000			
10	-{СН₃ <del>}</del> -	900	1 0 0	900	6 5	6	6.8	0.80	47.000			
3.3	-{сн.≱-	5, 2 0 0	3 0 0	700	6 5	6	5 9	. 0.63	4 1,000			
1 2	-сн,сн,осн,сн,-	1 1,000	5 0	950	60	5	6 6	0.04	6 L 0 0 0			
13	сн, сн,	5,100	5 0	9 5 0	6 0	5	6 3	0.06	60.000			
1 4		4.300	5 0	9 5 0	6.0	5	6 0	0.08	60.000			

●1 GPCによる標準ポリスチレン換算

(18)

## \*\*\* 1 5

容量 5 & のオートクレーブに蒸留水 2 & 、 m 化度 7 5 % のポリ酢酸ビニル 3 8 、 tert ープチルペーオキシネオデカノエート 1 8 、 O CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O+C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O+DH

た、この共産合体を元素分析することにより、 βープロピオラワトンのアリル系エステルが 2 3 6 直触を(7.1 モルミ)共直合している ことがわかった。なお、この共直合体の数平 均分子量は 4 1.0 0 0 (GPCによる標準ポリスチレン接算)であった。

## 夹施例 1 6

容量 5 ℓのオートクレーブに蒸留水 2 ℓ、 輸化度 7 5 ╡のポリ酢飯 ビニル 3 ℓ、 tert ープチルパーオキシネオデカノエート 1 ℓ ℓ、

0

CH2=CHCH2OCH2CH2O+C(CH2)40→nH (数平均分子量1.1000, n=10)200 8 と塩化ビニル8008を仕込み、60℃で 5 時間重合した。塩化ビニルの共重合率は6 5 %であった。生成物を口過・乾燥すること により、均一な白色微粒子を得た。更に、こ の共重合体の一部をテトラヘイドロフランと 7 セトニトリルより沈毅精製した。この共重 合体の一部をフィルム化し、その赤外吸収ス

特間平4-183704(フ)

ベクトルを選定した結果、一O-Hの伸翻握動が3.200~3.600cm<sup>-1</sup> K、C-Hの伸翻 塩動が3.000cm<sup>-1</sup> 付近に、C=Oの伸縮振動が1.720cm<sup>-1</sup> K、C-C&の伸縮振動が 600~700cm<sup>-1</sup> Kで存在することがわかった。また、この共富合体を元素分析すること により、δーベレロラクトンのアリル系エステルが121重量多(111モル系)共富合 していることがわかった。この共富合体の数 平均分子量は44000(GPCによる標準 ポリスチレン接算)であった。

突施例17~32

実施例 1 ~ 1 6 で製造した塩化ビニル系共 重合体の物性評価を下記に従い実施した。結 要を免2 に示した。

(1) 熱ロールによるシートの作製

塩化ビニル系共直合体100直量部に、 ブチルスズマレート系安定剤(日東化成製 TVS-N-2000E)4重量配を加え、 Cれな160℃の熱ロールによって5分間

7: a

- (6) (4)で作動した厚さ4 mmのブレスシートから1 cm 角の試験片を作成して、ポリスチレン及びアクリロニトリループタジエンースチレン共富合体(ABS)のシートではさみ、300 g の新宣下に70℃で5日間放置し、移行性をテストした。ポリスチレン及びABSのシートの安面状態の変化を目視で観察し、下記の基準で評価した。
  - 〇: 全く変化なし
  - ム: 着く低か白荷
  - X: 白裔
- (7) (6)の試験に用いた試験片を3ヵ月放置後、 透明性の変化を目視により観察し、下記の 基準で評価した。
  - 〇: 全く変化なし
  - ム: 透明性がいくぶん低下
  - ×: 透明性がかなり低下

比較例1~5

容量 5 ℓのオートクレーブに蒸留水 2 ℓ、

退制し、厚さ1.1mのロールシートを作製した。

- (2) (1)のロールシートを約3 mm角のペレフト 状に切り、高化式フローテスターを用いて、 定温法(1 8 0 ℃)により流動性を評価し た。
- (3) (1)のロールシートを4×2 cat 角に切り、 オープンを用いて、JIS-K7212 K基づき、190℃下での無安定性を評価した。
- (4) (1)のロールシートを4枚重ねて、7分間 無プレス(180℃,50型)して、厚さ 4mのプレスシートを作扱した。このプレ スシートからJIS-K7111代基づき シャルビー衡撃試験片を作扱して耐傷単性 を評価した。
- (5) (4)で作製した厚さ4mのプレスシートから15cm角の試験片を作製して、JISー K7206に単じて固定を行い、1kg加重、 0.1mm優入時のピカット教化温度を選定し

他化度758のボリ酢酸ビニル3g、 tert
ープチルパーオキシネオデカノエート1g、
ボリー 6 ーカブロラクトンとハイドロキシエチルメチルメタクリレートのエステル (数平均分子量800)50gと塩化ヒニル950gを仕込み60℃で5時間重合した。その従生成物を口通・乾燥することにより均一な白色微粒子として比較例(J)の共直合体を得た。この共直合体の数平均分子量は52,000であった。

更に、通常の重合方法により、塩化ビニル 単独重合体〔2〕(数平均分子量43.000) 及び同〔3〕(数平均分子量61.000)を 合成した。

とれら(1)(2)及び(3)の宣合体を、 実施例17~32と同様にしてロールシート 及びプレスシートを作製しそれぞれの物性を 習定し、これらを各々比較例1~3とした。 更に、(2)及び(3)の宣合体100宣量 部に、ポリー4~カブロラクトン(数平均分

# 特開平4-183704 (8)

子童7100)を10重量部品額して実施例 17~32と耐機にして評価し、比較例4及 び5として後2に併配した。

费 2

19.(1	実施例本	17	18	19	20	21	22	23	2 4	25	26	27	2	2	3	31	3 2		此	80	<b>9</b> 1	
· -	共宣合体の実施資 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1	2	3	4	5	<b>6</b>	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5
	性 新応力 1 0 型の ビル新選度 (10 S	6.4	5.7	5.6	5.2	49	49	49	5.0	6.0	6.2	6.7	5.6	5.6	5.7	6.7	6.5	4.9	4.8	1.8	6.0	40
	さ 定 性 オープンによる 比時間 (ar)	5.0	50	5.0	5.0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	45	45	50	50	5.0	5.0	50	3.5	45	5.0	45	5.0
	# 性 ルビー指導強度 ローcm/cd)	15	3.4	17	3.8	47	5.0	4.7	4.9	5.2	3.0	2.7	34	3.3	13	3.3	3.3	34	2.1	3.3	1.9	3.1
ヒーカ	フト教化品度(で)	761		766	77.0	772	7 6.9	77.5	76.3	7 5.8	753	747	763	760	762	746	750	721	748	767	735	75.
	行 性 スチレンシート Sシート	0	_	0	0	0	0	0	0	0 0	.0	0	0 0	0 0	0 0	0	0	0 0	- -	-	×	×
3 7	明 性 月後	0	0	0	0	0	0	0	U	٥	0	0	0	0	0	0	0	0	_	-	×	×

#### 4. 凶歯の簡単な説明

第1回・第2回はそれぞれ実施例1で得られた塩化ビニル系共真合体の赤外吸収スペクトル、及び「Hー核磁気共鳴スペクトルを示す。

**特許出職人 德山台連珠式会社** 



